

化合物の特徴とその応用

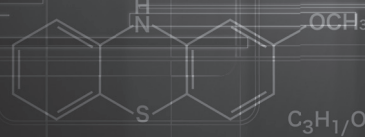
第3回 金属キレート化合物の構造とその性質 ～「蟹のハサミ」で反応性の抑制～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒 272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



はじめに

第2回では金属アルコキシドについて紹介した。本稿では金属キレートについてその種類や基本的な反応性、応用例を紹介する。

金属キレートの構造

金属キレートとは、金属元素1モルに対して配位子1モルに含まれるドナー原子が、共有結合お

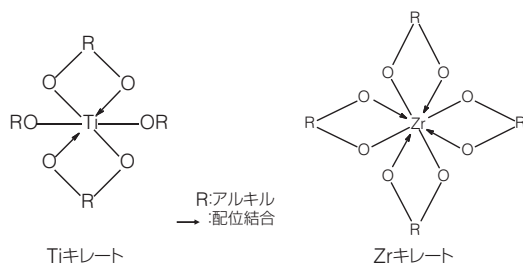


図1 Ti、Zrキレートの構造

よび配位結合してできる環状の構造を持つ化合物である。この構造が「蟹のハサミ」のように見えることから、「蟹のハサミ」を意味するラテン語“chela”を語源として、金属キレート化合物と呼ばれる。

遷移金属であるチタンやジルコニウムは配位座が空いているため、配位子と反応することで、チタンキレート(以下Tiキレート)、ジルコニウムキレート(以下Zrキレート)を生成することができる(図1)。

これら配位子の種類によって、それぞれ特異的な反応性を有する金属キレートを合成することができる(表1)。

Ti、Zrキレートの反応性

第2回では、Tiアルコキシドは配位座が空いているため、水の攻撃を受けやすく加水分解しやす

表1 Ti、Zrキレートの代表製品

チタン(Ti)		ジルコニウム(Zr)	
製品名	化学名	製品名	化学名
オルガチックス TC-100	チタンアセチルアセトネート	オルガチックス ZC-540	ジルコニウムモノアセチルアセトネート
オルガチックス TC-401	チタンテトラアセチルアセトネート	オルガチックス ZC-150	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート
オルガチックス TC-750	チタンエチルアセトアセテート	オルガチックス ZC-700	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート (ZC-150溶解品)
オルガチックス TC-1040	リン酸エステルチタン錯体	オルガチックス ZC-580	ジルコニウムエチルアセトアセテート
オルガチックス TC-245	チタンオクチレンジリコレート	オルガチックス ZC-300	ジルコニウムラクテートアンモニウム塩 (水溶性)
オルガチックス TC-300	チタンラクテートアンモニウム塩 (水溶性)		
オルガチックス TC-310	チタンラクテート (水溶性)		
オルガチックス TC-400	チタントリエタノールアミンネート (水溶性)		

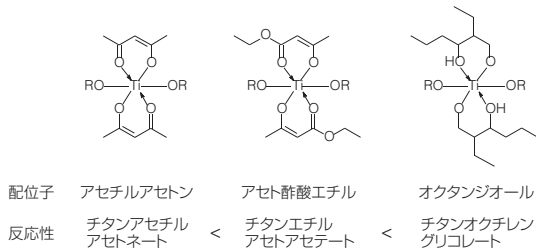


図2 配位子の種類と反応性

い化合物であると紹介したが、Tiキレートは配位により配位座が埋まっているため、水の攻撃を受けにくい。したがって、Tiアルコキシドに比べてTiキレートは反応性が低い(安定である)。

なお、反応性は、配位子の種類によって異なる。代表的な配位子とその反応性を図2に示す。

反応性は、キレート環内の電子密度が関与しており、配位子末端基の電子供与性や、キレート環の共役構造の有無などに影響される。

この傾向はジルコニウムでも同様であるが、同じ配位子で比較するとZrキレートの方が反応性は低くなる(安定である)。これは、チタンよりもジルコニウムのルイス酸強度が強いため、配位子との結合力が強くなることに由来する。

Ti、Zr キレートの応用例

代表的な例としては、樹脂の耐溶剤性や耐熱性の向上のための架橋剤、反応時間の短縮や反応温度の低温下を目的とした触媒などがあげられる。アルコキシドにおいても同様に架橋剤や触媒として利用が可能であるが、その反応性の高さゆえに配合後の系が増粘やゲル化することがあるため、使用する系や目的によって使い分けが必要となる。

1. 架橋剤としての応用例

官能基を持つ樹脂にTi、Zrキレートを添加した場合、樹脂の官能基同士をつなぐ橋かけ構造(架橋)をつくることにより樹脂が高分子化され、耐熱性や耐溶剤性が高まることが確認されている。実際にポリアミド-硝化綿系インキを用いた実験例を表2に示す。

Ti、Zrキレートを添加したことで前述の橋かけ構造が形成され、耐熱性、耐油性が向上した。

表2 インキに対する架橋性能

製品	耐熱性	耐油性
未添加	160℃未満	×
TC-401(チタンテトラアセチルアセトネート)	180℃以上	◎
ZC-700(ジルコニウムテトラアセチルアセトネート)	180℃	○

添加量：製品/インキ = 2/100(重量比)

基材：OPPフィルム(コロナ処理)

耐熱性：ヒートシール試験

耐油性：溶かしバターによる擦過試験

(膜脱落なし)◎ > ○ > × (25%以上の面積が脱落)

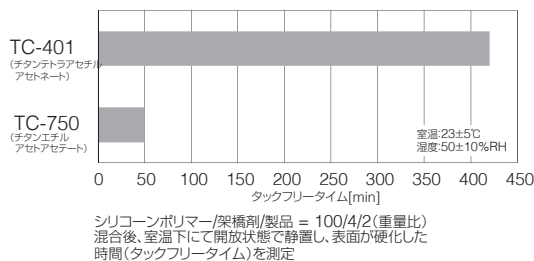


図3 RTVシーラントの硬化触媒性能

ただ、配位子の種類が同じでもTiとZrでは効果に差が出た。この差については、今後の架橋剤の稿で考察することとする。

触媒としての応用例

RTV(室温硬化型)シーラントの硬化触媒としての実験例を図3に示す。

触媒性能としてはチタンテトラアセチルアセトネートよりもチタンエチルアセトアセテートの方が、活性が高いことがわかる。触媒の詳細な作用機構は今後の稿に譲るが、触媒として作用するにはTi化合物のアルコキシル基が脱離する必要があり、キレート部の電子密度が低い化合物が、触媒として活性であると考えられる。このように、Tiキレートはその配位子の種類によって性能が大きく変わることを特徴としている。

今後の展開

次回以降は、これまで紹介してきた有機金属化合物の応用例を詳細に紹介していく。第4回ではウレタン化反応における触媒作用について実験データを交えて紹介する。